

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213014

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 41/04
C08G 73/10
C08K 3/04
C08K 5/34
C08L 79/08
G03G 15/01
G03G 15/16
// B29K 79:00
B29L 23:00

(21)Application number : 2002-008576

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 17.01.2002

(72)Inventor : KURAOKA TAKASHI

(54) TUBULAR FILM OF SEMICONDUCTIVE WHOLLY AROMATIC POLYIMIDE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tubular film of a semiconductive wholly aromatic polyimide especially having a flexing resistance and a repeated withstand voltage test (stable electrical resistance after the repeated charging and destaticizing treatments).

SOLUTION: The tubular film of a semiconductive wholly aromatic polyimide has a stress crack durability of \geq 4,000 times at a flexing angle of 135° and a surface resistivity change by the repeated application of voltage of ≤ 1.0 digit. The effective process for the production of the film comprises the use of a precursor solution composed mainly of a precursor of the wholly aromatic polyimide, a conductive carbon black and a basic organic compound of $pK_b \geq 5$ as a forming dope, the forming of the dope in a rotating metallic cylinder heated at 100–200° C and the heating of the formed product at 280–460° C. The film is usable e.g. as an intermediate image-transfer belt of a color copying machine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-213014

(P 2 0 0 3 - 2 1 3 0 1 4 A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/18	CFG	C08J 5/18	CFG
B29C 41/04		B29C 41/04	2H200
C08G 73/10		C08G 73/10	4F071
C08K 3/04		C08K 3/04	4F205
5/34		5/34	4J002

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-8576(P 2002-8576)

(22)出願日 平成14年1月17日(2002.1.17)

(71)出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72)発明者 鞍岡 隆志

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株

式会社研究開発部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムとその製造方法

(57)【要約】

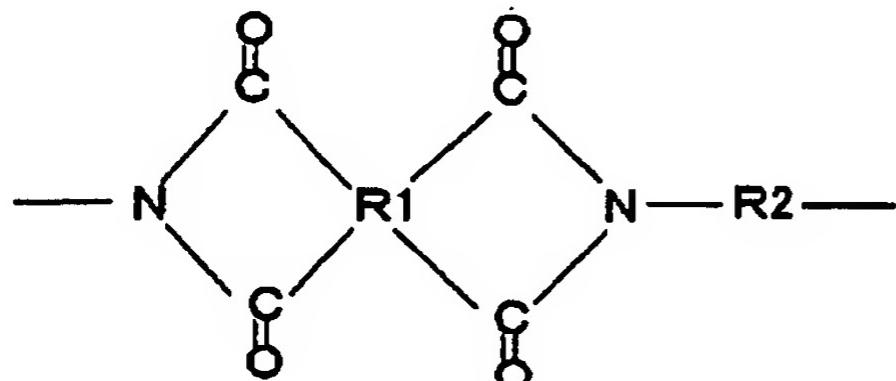
【課題】特に耐屈曲性と反復耐電圧性（帶電と除電の反復による安定した電気抵抗）を有する半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムの提供。

【解決手段】屈折角度135度におけるストレスクラックが4000回以上で且つ反復電圧印加に対する表面抵抗率の変化が1.0桁以下であることを特徴とする半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム。該フィルムは、全芳香族ポリイミドの前駆体と導電性カーボンブラックとpKb \geq 5の塩基性有機化合物とを主成分とする前駆体溶液を成形原液として、これを金属製円筒体内で回転しながら100～200°Cで加熱して成形した後、別途280～460°Cで加熱する方法が有効である。該フィルムは例えばカラー複写機の中間転写用ベルト部材として使用。

【特許請求の範囲】

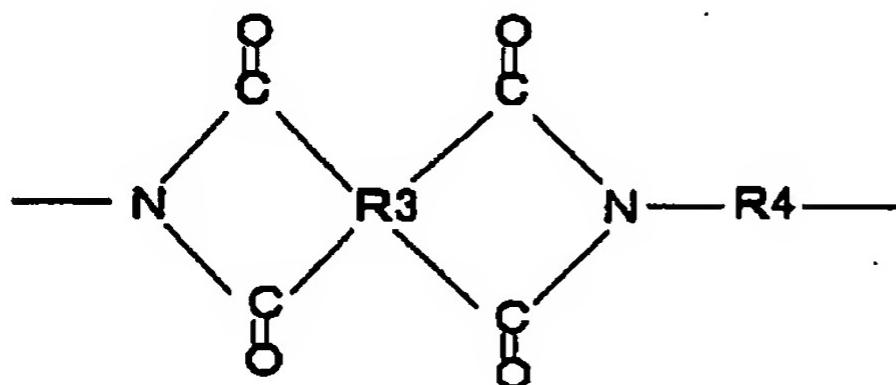
【請求項1】屈折角度135度におけるストレスクラック（耐屈曲性）が4000回以上で、且つ反復電圧印加に対する表面抵抗率の変化（反復耐電圧性）が1.0桁以下であることを特徴とする半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム。

【請求項2】前記全芳香族ポリイミドが下記一般式1
【化1】



(但しR1はフェニル基、又はジ(ビ)フェニル基、R2は2個のフェニル基が酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基又はメチレン基で結合されたジフェニル基)又は下記一般式2

【化2】



(但しR3、R4はフェニル基、又はジ(ビ)フェニル基)で示す構造を繰返し単位としてなる請求項1に記載の半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム。

【請求項3】全芳香族ポリイミドの前駆体と導電性カーボンブラックとpKb≥5の塩基性有機化合物とを主成分とする前駆体溶液を成形原液として、これを金属製円筒体内で回転しながら、100～200℃で加熱して成形した後、別途280～460℃で加熱することを特徴とする請求項1又は2に記載の半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムの製造方法。

【請求項4】前記pKb≥5の塩基性有機化合物が、pKbが6～10のヘテロ窒素原子1個を含む6員環芳香族複素環化合物又はヘテロ窒素原子2個を含む5員環芳香族複素環化合物である請求項3に記載の半導電性全芳香族ポリイミド系無端管状フィルムの製造方法。

【請求項5】前記半導電性全芳香族ポリイミド系無端管状フィルムからなるカラー複写機の中間転写用ベルト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に耐屈曲性と反復耐電圧性において、大きく改善された半導電性全芳香族ポリイミド系無端管状フィルムとその製造方法に関する。該フィルムは、例えばカラー複写機の中間転写用ベ

ルトとして有効である。

【0002】

【従来の技術】半導電性ポリイミド系管状フィルムが、その卓越した耐熱性、機械的強度、耐薬品性等を有することから、例えばカラー複写機の中間転写用ベルトとして使用されていることについては良く知られ、実用もされている。そして、その実用の中で更なる改良（特に耐屈曲性、電気抵抗安定性）も必要になり、その改良に関する特許文献も多く見られる。この耐屈曲性の改良は、10 ポリイミド自身（構造）を変えることにより行われ、電気抵抗安定性（主としてバラツキ、印加電圧に対する変化、温度・湿度の環境に対する変化）の改良は、半導電化を行う導電性カーボンブラックの種類を変えることにより行われているのが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記ポリイミド自身を変えるとか、導電性カーボンブラックの種類を変えることによる耐屈曲性とか、電気抵抗安定性の改良には限界があることも判ってきている。これは、20 より一層の改善を求められている現状でより明白になり、強く改善が求められているところである。尚、半導電性ポリイミド系管状フィルムの耐屈曲性、例えば135度の角度での折曲げでクラック（ベルト回転で使用する場合は、特に両サイドに集中して発生する）が入らない回数の現状レベルは、せいぜい2000～3000回程度で、これも導電性カーボンブラックが含有されていることにも原因がある。一方、電気抵抗安定性に関しては、一応は問題のないレベルには達しているが、他に（最近特に問題視された）電圧を反復して印加（帶電器と徐電器による帶電と除電の繰返し）した場合の電気抵抗率の安定性がどうかということである。中間転写用ベルトの場合は常に帶電と除電が繰返されるが、そのことで電気抵抗率が経時変化すれば、当然画質に影響することは避けられない。現状の該ベルトでは、2桁も変化（一般に表面抵抗は低下、体積抵抗は殆ど変化しないか僅少上昇傾向）するものもあることが判っている。

【0004】前記管状フィルムが、カラー複写機の中間転写ベルトとして使用されるか否かに係わらず、ベルト状で、しかも帶電と除電との繰返しで使用される場合には、耐屈曲性は勿論、反復印加電圧に対する電気抵抗の経時変化の改善は、より一層重要になってきた。そこで本発明者等は、この2つを主たる課題として、更なる改善すべき鋭意検討を重ねて来た。その結果、下記解決手段を見出し本発明に到達した。

【0005】

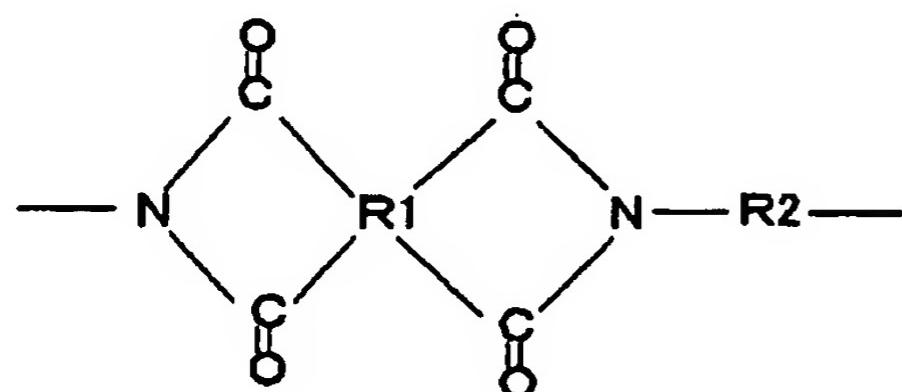
【課題を解決するための手段】即ち本発明は、請求項1に記載するもので、それは屈折角度135度におけるストレスクラックが4000回以上で、且つ反復電圧印加に対する表面抵抗率の変化が1.0桁以下であることを特徴とする半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム

である。ここで反復電圧印加に対する表面抵抗率の変化を“反復耐電圧性”、屈折角度135度におけるストレスクラックを“耐屈曲性”と以下略称する。

【0006】そして、前記課題をより好ましく達成する発明として、請求項2が提供されるが、これはマトリックス樹脂として使用される全芳香族ポリイミド系樹脂についてのもので、これは次の一般式1又は一般式2で示される。

【0007】

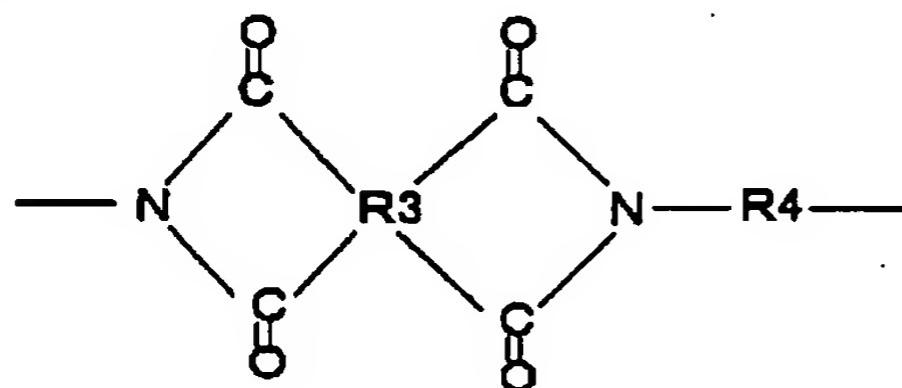
【化3】



但しR1はフェニル基、又はジ(ビ)フェニル基、R2は2個のフェニル基が酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基又はメチレン基で結合されたジフェニル基のいずれかである。

【0008】

【化4】



但しR3、R4はフェニル基、ジ(ビ)フェニル基のいずれかである。

【0009】又、半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムを製造する発明として請求項3が提供され、そして請求項4では、前記半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムの用途を提供する。以下本各発明を、次の実施形態で順次詳述する。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明の対象が半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム（以下半導電P I フィルムと呼ぶ）である。ここで半導電性は、電気抵抗によって示され、その領域は表面抵抗率で $10^2 \sim 10^{14} \Omega/\square$ （体積抵抗率で $10^1 \sim 10^{13} \Omega \cdot cm$ ）を言う。そしてマトリックス樹脂としての全芳香族ポリイミド系樹脂（以下P I系樹脂と呼ぶ）は、イミド基が芳香族基と直結してこれを繰返し単位として高分子を形成する単独又は共重合ポリマ、更にはこれらポリマの中でのブレンドポリマである。就中より優れた耐屈曲性と（下記）反復電圧性との発現は、請求項2で提供する一般式1又は一般式2で示す構造を繰返し単位とするポリマで

ある。これらの具体的構造については、後述する製造法の中で説明する。

【0011】しかし、前記半導電P I フィルムにあっても、耐屈曲性が4000回以上、好ましくは4500回、更には5000回以上の耐屈曲性を有するものである必要がある。これにより、従来から問題になっていた、ベルト回転によって誘発される両端面での集中的クラックが大きく改善され、又より小さいロール（例えば現行のロール径の半分）での回転も円滑に、且つ長期間に渡り安心して回転駆動を続けることができるというものである。尚、耐屈曲性は、その屈曲角度が変われば当然、その回数も変わる。本発明では、後記するようにJISに従って評価したものをもって特定した。

【0012】更に、前記電気抵抗率（表面抵抗率）に関しても、特に反復耐電圧性の変化が1.0桁以下、好ましくは0.7桁、更には0.5桁以下にあるものに特定される。ここで反復耐電圧性は、前記の通りであるが、更に具体的には、帯電器と徐電器に（積極的に）一定電流を印加（通電）して、帯電と徐電とを反復する場合（これは、例えば中間転写ベルト方式でカラー複写を行う場合に、回転する該ベルトに対して行われている）に、表面抵抗率が経時的に変化（一般に低下して行くで、帯電電荷量は低下する）して行くかどうかである。従来は前記するようにバラツキとか、環境変化とか、印加電圧に対する変化が条件となっていたが、カラー画質（ディテール部分の再現とか、濃度とか、コントラストとか）に関して、極めて高い要求に対して新たに必要になった特性で、これが1.0桁を越えるように変化すると例えばトナー画質が低下し始め問題領域に入って行くようになる。尚、反復耐電圧性においては、体積抵抗率に比較して、表面抵抗率の方の変化が大きい。これが、表面抵抗率の変化で特定づけた理由である。

【0013】尚、半導電P I フィルムの管状は、（繋ぎ目なし）無端管状であることが好ましく、その厚さは、より高い耐久性を有することからより薄くすることもできるが、一般には $50 \sim 110 \mu m$ のものが使われる。そして大きさは（直径、幅）使用形態により種々であり、直径 $150 \sim 800 mm$ の範囲といったところである。

【0014】次に、前記各特性を有してなる半導電P I フィルムの製造方法について説明する。前記特性を有する半導電P I フィルムが得られれば、その製造手段については特に制限するものはないが、好ましく製造できる方法を中心に説明する。

【0015】好ましい製造方法は、請求項3で提供するものである。つまり全芳香族ポリイミド（以下P I樹脂）の前駆体と導電性カーボンブラック（以下CB粉体）と $pK_b \geq 5$ の塩基性有機化合物とを主成分とする半導電性前駆体溶液を金属製円筒体内で回転成形した後、 $280 \sim 450^\circ C$ で加熱するものである。

【0016】そこで、成形原料となるPI樹脂の前駆体、CB粉体及び $pK_b \geq 5$ の塩基性有機化合物から説明する。まず前記PI樹脂の前駆体であるが、これはPI樹脂がイミド閉環していない樹脂で、一般にポリアミド酸（ポリアミック酸）（以下PA酸）と呼ばれている。これが用いられるのは、一般にPI樹脂自身は有機極性溶媒（一般に使用される非プロトン系の有機極性溶媒）に溶解しないが、このPA酸は溶解するからである。その合成は次のように行われる。芳香族二酸無水物と芳香族ジアミンとの等モル量を有機極性溶媒中で常温以下の温度で反応させる。常温以上の温度ではイミド化反応まで進行し溶液状態で得られなくなるからであるが、その状態は、該溶媒に溶解する範囲内であれば、若干のイミド化は許容される。ここで、芳香族二酸無水物と芳香族ジアミンの具体的例であるが、PI樹脂として好ましく選ばれるものとして提供する請求項2に対応して示すと次の通りである。

【0017】まず前記一般式1において、R1に対応するものが芳香族酸二無水物であり、これには、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が例示できる。一方、R2に対応するものが芳香族ジアミンであり、これには3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノベンゾペノン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンが例示できる。これらは一般には適宜各一種が組み合わされるが、いずれか一方又は両方が二種使われても良い、勿論これら列挙する以外の芳香族酸二無水物又は芳香族ジアミンの少量が併用されても良い。

【0018】そして前記一般式2においては、R3が芳香族酸二無水物であり、これにはピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が例示できる。一方、R4に対応するものが芳香族ジアミンであり、これにはp-フェニレンジアミン、p-アミノベンジルアミン、4, 4'-ジフェニルジアミンが例示できる。これらは一般には適宜各1種が組み合わされるが、いずれか一方又は両方が2種使われても良い、勿論これら列挙する以外の芳香族酸二無水物又は芳香族ジアミンの少量が併用されても良い。

【0019】そしてCB粉体は、前記PA酸に混合分散することによって、最終得られるPIフィルムに半導電性を付与する導電材の一種と言うものであるが、これが選ばれるのは他の導電材よりも、前記PA酸との混合分散性（親和的）が良く、回転成形性とか、 $pK_b \geq 5$ の塩基性有機化合物の作用が疎外されるようなこともなく、小さいバラツキで、安定した電気抵抗が得やすいからである。

【0020】前記CB粉体一般に知られているものの中から適宜選択されるが、その種類としては製造原料（天然ガス、アセチレンガス、コールタール等）と製造条件（燃焼条件）とによって種々の物性（電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、pH値、DBP吸油量等）を有することから、これらの物性をもとに種別化されている。例えばPA酸との混合分散性から見れば、pH値の低い揮発分の多いものが好ましいが、より少量の混合分散でもって、所望する電気抵抗値（半導電性）を得ようとするならばストラクチャーの発達した導電指標の高いもの（これはアセチレンガスを原料として製造して得たCB粉体に多い）が良い。

【0021】そして $pK_b \geq 5$ の塩基性有機化合物については次の通りである。まず pK_b の意味であるが、これは一般に用いられる、塩基性有機化合物の電離的解離度を示す電離指数である。つまりその化合物の有する電離定数 K_b の逆数の対数値として求められる。この数値は最大14まであり、大きい程塩基性としての作用は小さくなる。この塩基性有機化合物の中でも $pK_b \geq 5$ 以上、好ましくは6～10の弱塩基性サイドが選ばれる。この添加によって、前記優れた耐屈曲性と反復耐電圧性とが得られるようになるが、その作用機構についてはよく判らない。

【0022】具体的に前記塩基性有機化合物としては、次のものが例示できる。アニリン、N-メチルアニリン、N, N'-ジメチルアニリン、o, m, p位のいずれかのメチル置換アニリン、o, m, p位のいずれかのヒドロキシ置換アニリン等のアニリン系化合物に代表される1～3級の芳香族アミン類。ピリジン、2, 3, 4位のいずれかのメチル置換ピリジン、ベンゾピリジン、iso-ベンゾピリジン等のピリジン系化合物に代表されるヘテロ窒素原子1個を含む6員環芳香族複素環化合物類。ピリダジン、ピリミジン、ピラジン又はこれらのメチル置換体等に代表されるヘテロ窒素原子2個を含む6員環芳香族複素環化合物類。ピロール、2～3位置換メチルピロール、iso-ピロール等に代表されるヘテロ窒素原子1個を含む5員環芳香族複素環化合物類。2-イミダゾリン、3-イミダゾリン、4-イミダゾリン、ピラゾール、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール（イミダゾリンゾール）系化合物等に代表されるヘテロ窒素原子2個を含む5員環芳香族複素環化合物類が挙げられる。

【0023】前記例示する有機性化合物の中でも、好ましいのは pK_b が6～10のもので、これに属する化合物はヘテロ窒素原子1個を含む6員環芳香族複素環化合物類又はヘテロ窒素原子2個を含む5員環芳香族複素環化合物類である（請求項4で提供）。更には pK_b が6

～9のヘテロ窒素原子2個を含む5員環芳香族複素環化合物類である。

【0024】成形原液の調製は次のようにして好ましく行われる。まずPA酸溶液に対して、CB粉体を(対PA酸固体分で)約25～3重量%、好ましくは20～5重量%と該塩基性有機化合物を(対PA酸固体分で)0.4～4.0重量%、好ましくは0.5～3.5重量%、更に好ましくは0.6～3.0重量%を同時的に又は分割的に添加して均一混合分散する。ここで分割的添加は、予めPA酸溶液とCB粉体又はPA酸溶液と該塩基性有機化合物とを混合し、後から該塩基性有機化合物又はCB粉体を混合することである。いずれの場合の混合もまず羽根突き攪拌機によって予備混合し、これをポールミル攪拌機に移して、本格混合分散を行う、2段階混合法によるのがよい。この混合分散の際に、混合分散助剤として約0.1～0.3重量%(対固体分)の、例えばフッ素系界面活性剤を添加しても良い。尚、溶媒は、一般にPA酸の溶媒として知られているN-メチル-2-ピロリドン(NMPと略す)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が使用される。その使用量は溶解量、成形条件(特に溶液粘度)等を勘案して決められるが、一般には300～500重量%(対PA酸固体分)程度である。

【0025】調製された成形原液は、これを金属製円筒体内で回転しながら100～200℃で加熱して成形した後、別途280～450℃で加熱することで所望する半導電性PIフィルムを得ることができる。以下成形装置と共に詳しく述べる。

【0026】まず成形装置としては、次のような構造のものが好ましく例示できる。両端開口の金属ドラム(内面はエンドレスで、鏡面仕上げが成されている)が2本の回転ローラ上に(着脱自在に)載置される。該ドラムは、該ローラの回転によって間接回転する機構を探る。そして該ドラム内を加熱するための加熱源(例えば遠赤外線)が外側上部に設けられている。ここで該ローラ内にも加熱源が設けられ、該ドラムの補助的加熱を行う。そして、該ドラム内には左右動と挿脱自在機構を有してなる成形原液吐出用スリット状ノズルが設けられるが、このノズルにはスリット状吐出口を挟んで圧空供給用ノズルも合体して設けられている。これは成形原液を噴霧化して金属ドラムに供給するためである。ここで該ノズルの出口幅(スリット幅)は、約0.2～3mm、長さは約10～100mmと言ったところである。そして、少なくとも該ドラムの全体は排気ファンを持った筐体で囲まれるようになっていて、回転成形中に加熱蒸発される溶媒を速やかに系外に除去するようにされている。勿論、成形原液は一回で全面均一に供給されて、且つ所望するフィルム厚さが自由に得られるように、該原液の供給量と該ドラムの回転速度と該ノズルの左動又は右動の速度とが自動的に制御されるようにコンピューターが組み込まれてもいる。

【0027】前記成形装置におけるスリットノズルが、金属ドラムの内右端の上位置に30～50mm程度離して配置されたならば、所定の回転速度、例えば4～6rad/s程度の低速度で回転を始める。そして、成形原液を該ノズルから噴霧状で右端から左端へ移動しつつ吐出して周囲に塗布する。右端から左端への供給が終わったら直ちに噴射供給を停止し、該ノズルは一旦原位置に自動復帰させ、更に後退させて系外に出す。

【0028】次に回転し続けている金属ドラムを筐体で囲み、前記加熱源による加熱をスタートし、該ドラム内を所定温度に保つ。この加熱の開始と共に、前記筐体の排気ファンの稼働もスタートする。ここで加熱は100～200℃で行う。これはこの段階ではイミド化を抑制し溶媒の蒸発除去を主体に行い、(半導電性)PA酸管状フィルムに固化成形する為であるが、しかし若干のイミド化反応はあっても良い。その程度は20～30%程度までとするのが良い。寧ろこの程度のイミド化はあつた方が、それはより優れた耐屈曲性の発現により効果的に作用するようになるからである。ここでの回転・加熱が終了したら、加熱を停止し冷却して、該ドラム内のPA酸管状フィルムを剥離し取り出して本工程を終了する。

【0029】前記取得した半導電性PA酸フィルムは、別途工程として280～460℃に加熱して残存溶媒の実質的完全除去と共に、イミド化して目的の半導電性PIフィルムに変えて全工程を終了する。ここで該フィルムの加熱に際しては、そのまで加熱しても良いが、別途設けられた中空管状金型(PA酸管状フィルムの内径よりも若干小さ目の外径)に嵌挿して、これを加熱する方法を探っても良い。特に該金型の使用は、この加熱によって収縮するものに好ましく、これは前記全芳香族ポリイミド系の中で、好ましく例示する一般式2に示す構造単位をもつてなる場合である。

【0030】加熱温度は280～460℃で行うが、全芳香族ポリイミド系樹脂の種類によって次のように分けるのが良い。これは前記耐屈曲性と反復耐電圧性とがより高いレベルでもって付与され易いからである。例えば、全芳香族ポリイミド系樹脂の中で好ましく挙げる前記一般式1で示す全芳香族ポリイミドの場合では、280～330℃、望ましくは290～320℃で行い、前記一般式2で示す全芳香族ポリイミドの場合では、400～460℃、望ましくは420～450℃で行う。尚加熱は、熱風で行う方が溶媒の蒸発効率、イミド化効率の点からも望ましい。また前記加熱は一挙に行うではなく、徐々にステップ的に昇温して行き、所定温度に達してその温度で一定時間加熱するのが良い。

【0031】前記例示する回転成形は、一般に行われる遠心成形、つまり遠心力が作用する高速回転下での成形とは異なり、実質的に遠心力の働くない低速回転下での成形法(無遠心成形)である。この方法は、遠心成形に

対して、半導電P I フィルム中に分散するCB粉体が（表面に多く偏在するようなことはなく）均一分散状態をとるとか、より高濃度成形原液が使えるので、製造時間がより短縮されるとか、より大口径の無端管状フィルムがより高精度でもって容易に製造する等の点で有利である。勿論、遠心成形も可能である。

【0032】前記の通り成形して得られた半導電P I フィルムは、 $10^2 \sim 10^{1.4}$ Ω・cm、耐屈曲性400回以上、反復耐電圧性1桁以下の極めて優れた特性を有するので、より高性能部材として使用される。取り分けカラー複写機の紙搬送兼転写ベルトとか、中間転写用ベルトの部材としての使用が有効で、特に後者の使用は、前記従来のものに比較して大きく改善されより一層有効な部材となる（請求項4）。尚、該フィルムがカラー複写機に使用される場合は、一般に使用されているカラー複写機の中で、蛇行防止手段を設けて組み込まれるが、それによって特に機構を変えるようなこともなく、一般に使用されている各機種の中で使用される。

【0033】

【実施例】次に比較例と共に実施例によって更に詳述する。尚、耐屈曲性、反復耐電圧性、表面抵抗率（R_s）は次の通り測定した。

●耐屈曲性（回数）

JIS-P8115に準じた折曲げ試験機（株式会社東洋精機製作所製 MIT耐揉疲労試験機）にて、サンプル幅15mm、加重250gの張架の下で、左右に各々135度に曲げ、折れるまでの折り曲げ回数を測定した。尚、5サンプルに付き測定し、最小～最大を範囲で示した。

●反復耐電圧性

図1（概略側面図）に示す測定装置を使う。該測定機は、幅350mmにカットしたサンプル1が回転ローラR1、R2、R3に張架され、そして帯電器2と除電器3とが表裏面に対峙して該サンプルに接触する状態で配置されている。そして該サンプルを所定速度で回転しつつ該帯電器へ定電流が流れるように電圧（DC）を表面層に向かって印加し、そして該サンプルを横断して裏面に流れる電流を除電器から（除電回路4を通して）除電するように構成されている。ここで測定は、回転速度70mm/secで該サンプルを回転しつつ、10mAの定電流が流れるように1kV前後の直流電圧を印加して帯電し、それを除電することの連続反復を48時間継続する。48時間時点で停止して、該サンプルのR_s（下記の通り）を測定する。本測定前の該サンプルのR_sとの差を比較する。

●R_s・サンプルに付き、三菱化学株式会社製の抵抗測定器“ハイレストIP・HRプローブ”を使って、その幅方向に等ピッチで5カ所と縦（周）方向に8カ所を全体に渡って測定し、各々平均して幅方向と縦（周）方向の測定値として示す。ここで各測定は100V印加の

10

20

30

40

50

下、10秒経過後に行う。

【0034】（実施例1）（一般式2に対応）

まず成形原液を次の通り製造した。ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンとの当モル量をN-メチルピロリドン（NMP）溶媒中、18~20℃で重縮合反応させて、固体分濃度14重量%のPA酸溶液4kgを得た（溶液粘度は1.6Pa·s）。そしてこの2kgを採取して、これに45.6gのCB粉体（ 10^{-1} Ω・cm）を添加し、まず羽根付きの攪拌機で予備的混合し、次にポールミルに移し換えて更に混合した。次に、この混合液にpKb=6.3の2-フェニルイミダゾールを2.83g（該PA酸に対して1重量%）を添加し、羽根付きの攪拌機で攪拌しながら混合・溶解した。

【0035】次に前記得られた成形原液を用いて、次の条件で回転成形（無遠心力下）を行った。ここで使用した成形装置と成形手順は、次の通りであった。

【0036】<成形装置>前記本文中の記載に基づくが、金属ドラム、スリット状ノズル（ヘッド）は次の大きさのものとした。

◎金属ドラム・・内面鏡面仕上げ（クロムメッキ、Rz=0.6μm）、両端が開口した幅500mm、内径200mmのステンレス製ドラム。

◎スリット状ノズル・・吐出口幅1.0mm、長さ70mmのノズル。

【0037】<成形手順>まず、前記ノズルを金属ドラム内右端に該ドラム面から40mm離してセットしたら、4rad/sの角速度でゆっくりと回転を始めた。この回転の10秒後に、左方向移動速度4.0mm/秒に制御された該ノズル（この速度は終始一定）から噴霧量132g/分で移動しつつ噴射を開始した。移動・噴射開始後100秒間経過したら、該ノズルからの噴射は停止し、直ちに原位置に復帰させると共に、一旦系外に取り出した。

【0038】次に前記回転速度を維持しつつ、金属ドラムを筐体で囲い加熱を開始した。加熱条件は、まず70分間を要して150℃（該ドラム内温度）まで昇温し、その温度で90分間加熱した。この加熱の間は、筐体に付設された排気ファンによって蒸発する有機溶媒は、積極的に系外に排出除去されている。該加熱が終了したら、加熱を停止し常温に冷却し回転を停止した。これにより含有するNMPの80%は除去され、自己支持性のある（半導電性）PA酸無端管状フィルムに成形できた。

【0039】そして前記PA酸無端管状フィルムを金属ドラムから剥がして、この両端を均等にトリミングして幅400mmとし、これを別設の中空円筒金属金型（外径192mm、幅400mm）に外嵌して、熱風乾燥機に投入し加熱した。ここで加熱は、まず100分間要して徐々に450℃まで昇温し、その温度で40分間加

熱し、冷却して該金型から取り外した。得られたフィルムは、残存溶媒が数 ppm以下の完全イミド化された半導電PIフィルムであり、厚さ $80 \pm 4 \mu\text{m}$ 、幅は 40 mm 、内径 192 mm であった。この両端を 25 mm ずつトリミングし、幅 350 mm に仕上げた。

【0040】前記トリミングした 25 mm 幅のフィルムは 15 mm 幅にカットし、耐屈曲性測定用サンプルと

し、幅 350 mm に仕上げたフィルムは、Rsと反復耐電圧性測定用サンプルとした。各測定結果は表1にまとめた。尚、Rsは幅方向に5力所、縦(周)方向に10力所測定し平均した値を記載した。

【0041】

【表1】

例 No.	耐屈曲性 (回数)	反復耐電圧性(Rs)	
		測定前	測定後
実施例1	$4 \sim 5 \times 10^4$	$3 \sim 5 \times 10^{11}$	$3 \sim 5 \times 10^{11}$
実施例2	$5.5 \sim 7 \times 10^3$	$2 \sim 4 \times 10^{12}$	$8 \times 10^{11} \sim 1.5 \times 10^{12}$
比較例1	$4 \sim 7 \times 10^2$	$4 \sim 9 \times 10^{11}$	$6.0 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^{11}$
比較例2	$1.5 \sim 2 \times 10^3$	$1 \sim 5 \times 10^{12}$	$1 \sim 3 \times 10^{11}$

【0042】(実施例2)(一般式1に対応)

まずビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミジフェニルエーテルとの当モル量をNMP溶媒中、 $18 \sim 20^\circ\text{C}$ で重縮合反応させて、固体分濃度14重量%のPA酸溶液 4 kg を得た(溶液粘度は $1.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)。そしてこの 2 kg を採取して、これに実施例1同じCB粉体を 48.2 g 添加したら、まず羽根付きの攪拌機で予備的混合し、次にポールミルに移し換えて更に混合し、これに $\text{pKb}=8.3$ の2-エチル-4-メチルイミダゾールを 4.26 g を添加して引き続き混合分散して、成形原液とした。

【0043】そして前記成形原液を用いて、次の条件で回転成形(無遠心力下)を行ない、相当するPA酸無端管状フィルムに成形した。尚、ここでの成形装置と成形手順は、次の条件を除き他は実施例1と同じとした。内径 280 mm の金属ドラムを用い、該ドラムの角速度= 5 rad/s 、噴霧量 $180 \text{ g}/\text{分}$ 、(該角速度下での)該ドラムの加熱は60分間を要して 160°C まで昇温し、その温度で90分間とした。

【0044】次に前記得られたPA酸無端管状フィルムは、(金属ドラムから剥離せずに)、該ドラム付着のままで熱風乾燥機に投入して加熱した。ここでの加熱は、まず60分間要して 310°C まで昇温し、その温度で60分間加熱し、完全脱溶媒とイミド化を行った。冷却して該ドラムから剥離し、相当する半導電PIフィルムを得た。該フィルムの厚さは $90 \pm 5 \mu\text{m}$ 、幅は 500 mm 、内径 279.5 mm であり、この両端を 75 mm ずつトリミングし、幅 350 mm に仕上げた。

【0045】前記トリミングした 75 mm 幅のフィルムは、 15 mm 幅にカットして耐屈曲性測定用サンプルとし、幅 350 mm に仕上げたフィルムは、Rsと反復耐電圧性測定用サンプルとした。各測定結果は表1にまとめた。尚、Rsは幅方向に5力所、縦(周)方向に10力所測定し平均した値を記載した。

【0046】(比較例1)実施例1において、2-フェニルイミダゾールを使用しない以外は同一条件下てまず成形原液を製造し、引き続き回転成形を行い、最後に熱

風加熱して残存溶媒除去とイミド化を行って、実施例1との比較用半導電PIフィルムを得た。

【0047】前記得られた半導電PIフィルムの厚さは $80 \pm 8 \mu\text{m}$ 、幅は 400 mm 、内径は 192 mm であった。この両端を 25 mm ずつトリミングし、幅 350 mm に仕上げた。

【0048】前記トリミングした 25 mm 幅のフィルムは 15 mm 幅にカットし、耐屈曲性測定用サンプルとし、幅 350 mm に仕上げたフィルムは、Rsと反復耐電圧性測定用サンプルとした。各測定結果は表1にまとめた。尚、Rsは幅方向に5力所、縦(周)方向に10力所測定し平均した値を記載した。

【0049】(比較例2)実施例2において、2-エチル-4-メチルイミダゾールを使用しない以外は同一条件下てまず成形原液を製造し、引き続き回転成形を行い、最後に熱風加熱して残存溶媒除去とイミド化を行って、実施例2との比較用半導電PIフィルムを得た。

【0050】前記得られた半導電PIフィルムの厚さは $90 \pm 7 \mu\text{m}$ 、幅は 500 mm 、内径 279.5 mm であり、この両端を 75 mm ずつトリミングし、幅 350 mm に仕上げた。

【0051】前記トリミングした 75 mm 幅のフィルムは、 15 mm 幅にカットして耐屈曲性測定用サンプルとし、幅 350 mm に仕上げたフィルムは、Rsと反復耐電圧性測定用サンプルとした。各測定結果は表1にまとめた。尚、Rsは幅方向、縦(周)方向に各10力所測定し平均した値を記載した。

【0052】

【発明の効果】本発明は前述の通り構成されているので、次のような効果を奏する。

【0053】耐屈曲性の格段に向上した半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムが得られるようになった。

【0054】又、より安定した反復耐電圧性を有する半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムも得られるようになった。

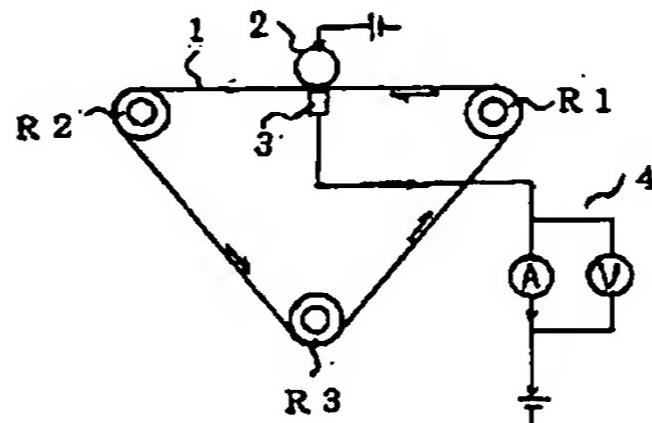
【0055】そして前記優れた特性は、特にベルト状で、且つ反復帶電と除電という使用形態に対してより一

層効果的なものになるが、取り分けカラー複写機の中間転写用ベルトとしての使用は、極めて長寿命をもって、より安定した高画質像でもってカラー複写ができるようになったことである。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】反復耐電圧性の測定装置を示す概略側面図。
 【符号の説明】
 1 · · 反復耐電圧性測定用サンプル（ベルト）。
 2 · · 帯電器。
 3 · · 除電器。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード（参考）
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z 4 J 0 4 3
G 0 3 G 15/01	1 1 4	G 0 3 G 15/01	1 1 4 A
	15/16	15/16	
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	
B 2 9 L 23:00		B 2 9 L 23:00	

F ターム(参考) 2H030 BB42 BB53
 2H200 FA09 FA16 JC04 JC15 JC16
 JC17 MA02 MA11 MA14 MC18
 4F071 AA60 AF14Y AF39Y AG28
 AH16 BB02 BB06 BC01
 4F205 AA40 AB18 AB19 AE03 AG08
 AG16 AH33 AR07 AR20 GA01
 GB01 GC04 GF03 GN01 GN13
 GW06
 4J002 CM041 DA036 EU027 EU037
 EU047 EU117 EU137 GM01
 4J043 PA02 QB26 SA06 SA47 SB01
 TA22 TA71 TB01 UA121
 UA122 UA131 UA132 UA262
 UB011 UB121 UB281 UB301
 ZB11